

Procédé de fabrication de surfaces non tissées

La présente invention concerne un nouveau procédé de fabrication de surfaces non
5 tissées.

Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication de surfaces non
tissées par le procédé de filage direct en fondu de filaments continus disposés sous
forme de nappe.

10

Les surfaces non tissées sont très largement utilisées dans de nombreuses
applications comme la réalisation de revêtements de surface, par exemple. Ces
surfaces sont obtenues selon plusieurs procédés, tels que le procédé humide qui
consiste à mettre en suspension des fibres dans un liquide contenant
15 avantageusement un produit permettant le liage. Ces fibres sont accueillies sur une
surface collectrice pour réaliser une nappe qui est calandree et séchée pour former la
surface non tissée.

Un autre procédé également utilisé est appelé procédé par voie sèche. Ce procédé
20 consiste à former une nappe avec des fibres coupées, cardées et mises sous forme de
voile puis la nappe est traitée pour lui donner de la cohésion. Par cette voie sèche, il
est également possible de fabriquer des nappes à partir de fils ou filaments continus.

Toutefois, dans le cas de fils ou filaments continus, le procédé le plus utilisé est le
25 procédé de filage en voie fondue appelé « filage direct ».

Ce procédé consiste à extruder un ou plusieurs polymères à travers une ou
plusieurs filières pour obtenir plusieurs filaments qui seront étirés par des moyens
pneumatiques et déposés sur une surface collectrice pour former une nappe. La
30 cohésion de cette nappe peut être obtenue selon différents procédés tels que
imprégnation par une résine ou par thermoliasion. Dans ce cas, certains filaments sont
fabriqués à partir d'un polymère de point de fusion ou ramollissement plus faible que

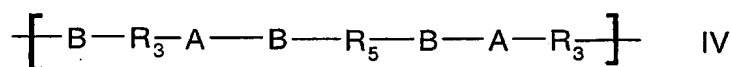
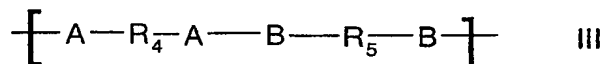
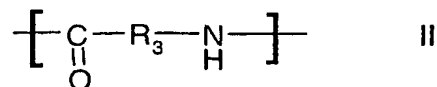
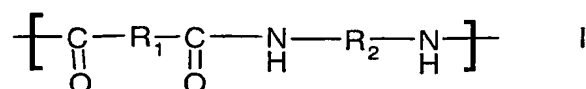
ceux des autres filaments. La cohésion est alors obtenue par un traitement thermique de la nappe.

Pour obtenir une nappe présentant de bonnes propriétés et une bonne homogénéité, il est impératif d'une part d'obtenir une distribution régulière des filaments continus sur la surface collectrice et d'autre part que les filaments déposés présentent des caractéristiques et des propriétés homogènes.

Dans les procédés de filage direct en continu, il peut être difficile de produire des filaments ou fils continus homogènes et une distribution régulière de ceux-ci. En effet, les filaments unitaires sortant de chaque trou de filière sont rassemblés en un fil multifilamentaire. Cette convergence des filaments est obtenue de manière pneumatique. Toutefois, comme cela est précisé dans le brevet US 4758134, des charges électrostatiques sont générées sur les filaments produisant une dispersion de ceux-ci et empêchant un déroulement correct du procédé. Ce brevet propose pour limiter l'effet nuisible de ces charges électrostatiques, de travailler en atmosphère humide. Cette solution présente également des inconvénients notamment quand les polymères utilisés sont sensibles à l'humidité, comme par exemple les polyamides.

Un des buts de la présente invention est, notamment, de remédier à ces inconvénients en proposant l'utilisation d'une composition à base de polymères thermoplastiques, la composition présentant des propriétés conductrices de l'électricité permettant d'éviter l'effet perturbant des charges électrostatiques.

A cet effet, la présente invention propose un procédé de fabrication de surfaces non-tissées par filage direct en fondu de filaments d'une composition à base de polymères thermoplastiques comprenant une alimentation de la composition dans une pluralité de filières comportant chacune plusieurs orifices de filage, puis une alimentation des filaments obtenus dans un dispositif d'étirage pneumatique et une étape de mise en nappe des filaments continus étirés, caractérisé en ce que la composition à base de polymères thermoplastiques alimentée dans les filières comprend une matrice polymérique et/ou un additif polymérique modifiant comprenant des unités récurrentes répondant aux formules générales suivantes :



5 Dans lesquelles :

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbonées aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone

R_5 représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200 10 000.

A et B représente les groupements CO, NH ou O, quand A représente CO, B représente NH ou O et inversement, et en ce que la matrice polymérique comprend au moins l'une des unités récurrentes I ou II et au moins une des unités récurrentes III ou IV quand l'additif modifiant est absent ou ne comprend pas des unités récurrentes de 15 formule III ou IV.

Avantageusement, ces compositions présente une conductivité électrique volumétrique supérieure ou égale à 1.10^{-9} S/cm, de préférence comprise entre 5.10^{-9} S/cm et 5.10^{-8} S/cm. Toutefois, des compositions présentant une conductivité 20 électrique volumétrique différente du domaine ci-dessus, par exemple inférieur à 1.10^{-9} S/cm, peuvent également convenir à l'invention.

Le procédé de fabrication des filaments peut comprendre une alimentation de chaque filament dans le dispositif d'étirage pneumatique ou une convergence de groupes de filaments pour former plusieurs fils multifilamentaires qui sont alimentés dans le dispositif d'étirage pneumatique puis disposés sur une surface réceptrice pour
5 former une nappe.

Comme les filaments sont réalisés en une composition polymérique électriquement conductrice, les charges électrostatiques générées à la surface des filaments entre la filière et l'étape de mise sous forme de nappe sont évacuées très rapidement. Ainsi, les filaments restent parallèles entre eux et peuvent être entraînés dans tout le dispositif
10 avant la mise sous forme de nappe sans dispersion et déviation de leur chemin de défilement. Les compositions de l'invention permettent également de limiter la formation de ces charges électrostatiques et donc de limiter les effets de dispersion des filaments ou d'adhérence de ceux-ci aux parois métalliques de l'appareillage de filage et de réalisation de la nappe.

15

Par polymère ou composition conducteur, il faut comprendre des polymères ou compositions qui présentent une structure ou des composants conférant une conductivité électrique plus élevée que celle des polymères ou compositions non modifiées. Toutefois, le niveau de la conductivité reste faible et permet notamment
20 l'évacuation des charges électrostatiques qui peuvent se former lors de la mise en forme de ces polymères ou compositions.

Les polymères thermoplastiques convenables pour l'invention sont avantageusement des polymères thermoplastiques appartenant à la famille des
25 polyamides et polyesters.

Comme polyesters convenables pour le procédé de l'invention on peut citer les copolyesters conducteurs obtenus par polymérisation de monomères diacides et diols, les diols étant constitués par un mélange d'alkylenediols tels que le glycol, le
30 butanediol ou le propanediol, avec un polyoxyalkylénediol.

Comme polyamides thermoplastiques convenables pour notamment, le premier mode de réalisation l'invention, on peut citer les copolyamides obtenus par polymérisation de monomères diacides, diamines, ou lactames usuels. Toutefois, des

monomères présentant une structure particulière sont ajoutés aux monomères usuels.. Ces monomères présentent avantageusement des ponts éther dans leur structure et sont de préférence des composés contenant une chaîne polyoxyalkylène et présentant des fonctions terminales réactives avant les fonctions des autres monomères, telles
5 que par exemple, des fonctions amines, acides ou hydroxyles.

De tels composés comprenant des fonctions amines sont notamment commercialisés par la société HUNTSMAN sous l'appelation JEFFAMINES.

Selon un premier mode de réalisation préféré de l'invention, le polymère
10 thermoplastique est, avantageusement, un copolyamide comprenant des unités récurrentes présentant des chaînes polyoxyalkylènes permettant d'obtenir une augmentation de la conductivité électrique des polyamides usuels tels que le polyamide 66 ou le polyamide 6.

15 Ainsi, le polymère thermoplastique du premier mode de réalisation de l'invention est un copolyamide comprenant des unités récurrentes répondant aux formules générales I ou II et III ou IV

L'unité récurrente de formule I correspond au produit de la réaction de
20 polymérisation entre un diacide choisi dans le groupe comprenant l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide téréphthalique, l'acide isophthalique, l'acide décandioïque, l'acide dodécandioïque ou leurs mélanges, et une diamine choisie dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diamine, la 2-méthyl pentaméthylène diamine, la métaxylène diamine ou leurs mélanges. Cette liste n'a pas un caractère exhaustif et
25 d'autres diacides ou diamines peuvent être utilisés.

L'unité récurrente de formule II correspond au produit de polycondensation de lactames ou aminoacides choisis dans le groupe comprenant le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque ou leur mélanges. De même, cette liste
30 n'a pas de caractère exhaustif et d'autres lactames ou aminoacides peuvent être utilisés.

Avantageusement, la concentration pondérale des unités récurrentes de formule III ou/et IV est comprise entre 0,5 et 5 % en poids de l'ensemble des unités récurrentes ou de la masse du polymère.

5 Des polyamides conducteurs répondant à la définition ci-dessus sont décrits, par exemple, dans la demande de brevet WO 94/23101. Ces polyamides sont obtenus en utilisant notamment comme monomère principal et usuel des lactames ou aminoacides tels que par exemple, le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque.

10

Les polyamides thermoplastiques conducteurs peuvent également être obtenus par polymérisation d'une diamine telle que l'hexaméthylène diamine avec un diacide tel que l'acide adipique en présence ou non d'un catalyseur selon les procédés de polymérisation classiques mis en œuvre pour la fabrication du polyamide 6.6, par
15 exemple. Selon l'invention, le monomère polyoxyalkylène diamine est ajouté dans le milieu de polymérisation, soit en début avec les monomères diamines, diacides ou le sel formé par les monomères diacides et diamines ou au cours du procédé de polymérisation comme par exemple, avant ou pendant l'étape de mise sous vide du polymère pour obtenir le degré de polymérisation souhaité.

20

Dans ce premier mode de réalisation, la composition comprend comme composant majoritaire ou unique, le polymère thermoplastique conducteur. Bien entendu, les additifs usuels peuvent être présents, comme les additifs de stabilisation chaleur, les additifs pour améliorer la tenue du polymère au vieillissement tels que les additifs anti-
25 UV, les pigments, les colorants, les matifiants, les nucléants, ou analogues.

Dans un second mode de réalisation de l'invention, la composition à base de polymère thermoplastique comprend un polymère thermoplastique et un additif polymérique modifiant permettant d'améliorer la conductivité électrique de la
30 composition. Cet additif comprend dans sa structure au moins une chaîne polyoxyalkylène. Cet additif sera appelé dans la suite du texte additif conducteur pour plus de clarté et de concision.

Selon une autre caractéristique de ce second mode de réalisation de l'invention, la concentration en additif polymérique modifiant dans la composition est comprise entre 1% et 30% en poids par rapport au poids de composition totale, avantageusement entre 1% et 15% en poids.

5

Selon une autre caractéristique de l'invention, l'additif polymérique modifiant présente une viscosité en fondu avantageusement inférieure à celle de la matrice polymérique. Ainsi, lors du procédé de mise en forme de la composition, notamment lors du filage en milieu fondu, l'additif migre à la surface du fil. Les propriétés de surface de celui-ci sont modifiées, notamment ses propriétés de conductivité électrique.

10

Les compositions de ce second mode de réalisation de l'invention sont avantageusement, obtenues par mélange du polymère thermoplastique avec l'additif polymérique modifiant et éventuellement d'autres additifs comme ceux énumérés ci-dessus. Ce mélange peut être réalisé par tous les procédés classiques. Un des procédés préférés est un mélange de ces composants dans une vis sans fin comprenant une ou plusieurs vis et extrusion à travers une filière pour former un jonc. Ce jonc est ensuite coupé pour obtenir des granulés de taille et poids désirés. Ces granulés sont utilisés et alimentés, après éventuellement un séchage, dans l'installation de filage et de fabrication des surfaces non tissées.

15

Toutefois, sans sortir du cadre de l'invention, il est également possible d'ajouter l'additif polymérique modifiant pur ou sous forme de solution concentrée dans un polymère hôte (mélange-maître), dans le polymère thermoplastique fondu juste avant l'alimentation dans la filière de filage du non-tissé.

20

Dans une première variante, L'additif polymérique modifiant conforme à l'invention comprend avantageusement une structure thermoplastique, de préférence de nature similaire à la structure du polymère thermoplastique de la composition, et une structure comprenant des chaînes polyoxyalkylènes. La structure thermoplastique peut être une structure polyester ou polyamide.

25

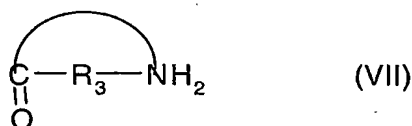
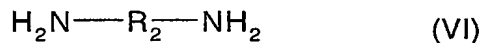
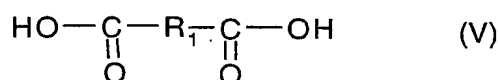
Comme polyesters convenables comme additifs polymériques modifiants pour le procédé de l'invention on peut citer les copolyesters obtenus par polymérisation de

monomères diacides et diols, les diols étant constitués par un mélange d'alkylenediols tels que le glycol, le butanediol ou le propanediol, avec un polyoxyalkyléniol.

Comme polyamides convenables comme additifs polymériques modifiants de l'invention, on peut citer les copolyamides obtenus par polymérisation de monomères diacides, diamines ou lactames usuels. Toutefois, des monomères présentant une structure particulière sont ajoutés aux monomères usuels. Ces monomères présentent avantageusement des ponts éther dans leur structure et sont de préférence des composés contenant une chaîne polyoxyalkylène et présentant des fonctions terminales réactives avant les fonctions des autres monomères, telles que par exemple, des fonctions amines, acides ou hydroxyles.

De tels composés comprenant des fonctions amines sont notamment commercialisés par la société HUNTSMAN sous l'appellation JEFFAMINES.

L'additif polymérique conducteur ou modifiant est obtenu par polymérisation des monomères de formules suivantes :



Dans lesquelles :

R₁, R₂, R₃, différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone

R₅ représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200 000.

B représente les fonctions COOH, NH₂ ou OH,

en présence d'un composé monofonctionnel limiteur de chaîne.

Pour contrôler la viscosité en fondu de l'additif et limiter sa réactivité dans le mélange avec le polymère thermoplastique, la polymérisation est mise en œuvre en présence de composés monofonctionnels, limiteur de la longueur des chaînes, selon les procédés connus de fabrication de polymères. Comme composés monofonctionnels, on peut citer les acides monofonctionnels, les amines monofonctionnels. Ainsi, l'acide acétique, l'acide propionique, la benzylamine sont des composés préférés.

Avantageusement, la concentration pondérale des monomères de formule VIII dans le mélange de monomères est comprise entre 1 et 20 % en poids de l'ensemble des monomères, avantageusement entre 1% et 10%.

Des polyamides répondant à la définition ci-dessus sont décrits, par exemple, dans la demande de brevet WO 94/23101. Ces polyamides sont obtenus en utilisant notamment comme monomère principal et usuel des lactames ou aminoacides tels que par exemple, le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque.

Dans une seconde variante du second mode de réalisation de l'invention, l'additif conducteur ou polymérique modifiant est avantageusement, un composé constitué par :

- au moins un bloc thermoplastique et
- au moins un bloc polyoxyalkylène

Plus précisément ce composé comprend :

- Au moins un bloc polymère thermoplastique formé par :
Une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions réactives identiques

et/ou

Une chaîne macromoléculaire linéaire comprenant un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique relié au cœur et

- Au moins un bloc polyoxyalkylène relié à au moins une partie des extrémité réactives du bloc de polymère thermoplastique

5

Ce composé conducteur est notamment décrit dans le demande de brevet internationale WO 03/002668.

Ainsi ce composé comprend un bloc de polymère thermoplastique et au moins un
10 bloc de polyoxyalkylène.

- le bloc de polymère thermoplastique comprend :

- une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions
15 réactives identiques

et/ou

- une chaîne macromoléculaire linéaire comprenant un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique relié au cœur
- le ou les blocs de polyoxyalkylène sont reliés à au moins une partie des
20 extrémités libres du bloc de polymère thermoplastique de la façon suivante :
 - au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire étoile ou H, choisie parmi les extrémités de branche ou segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur multifonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyalkylène

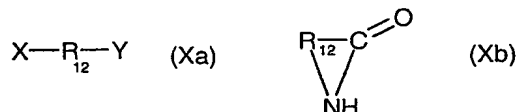
25 et/ou

- au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire linéaire, choisie parmi les extrémités de segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur difonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyalkylène ; les deux extrémités libres de la chaîne macromoléculaire linéaire étant
30 reliées à des blocs de polyoxyalkylène lorsque le bloc de polymère thermoplastique comprend des chaînes macromoléculaires uniquement de type linéaire

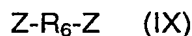
Ce composé a, dans un mode de réalisation préféré, une structure de polyamide étoile.

Ce polyamide étoile est obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- 5 a) un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
- b) des monomères de formules générales (Xa) et/ou (Xb) suivantes :



- 10 c) le cas échéant des monomères de formule générale (IX) suivante :



Dans lesquelles :

- 15 ➤ Z représente une fonction identique aux fonctions réactives du composé multifonctionnel
- R_{12} , R_6 représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, substitués ou non, identiques ou différents, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- 20 ➤ Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique, ou
- Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire,

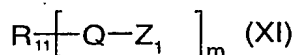
Par acide carboxylique, on entend les acides carboxyliques et leurs dérivés, tels que les anhydrides d'acide, les chlorures d'acide, les esters etc. Par amine, on entend les amines et leurs dérivés.

Des procédés d'obtention de ces polyamides étoiles sont décrits dans les brevets FR 2.743.077 et FR 2.779.730. Ces procédés conduisent à la formation de chaînes macromoléculaires étoiles, en mélange avec éventuellement des chaînes macromoléculaires linéaires.

Ce polyamide étoile peut également être obtenu par mélange en fondu, par exemple dans un système de mélange à vis sans fin, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou des aminoacides, et d'un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine ou acide carboxylique. Le polyamide est par exemple du polyamide 6.

De tels procédés d'obtention sont décrits dans les brevets EP 0.682.070 et EP 0.672.703.

Les composés multifonctionnels, monomères à l'origine des chaînes macromoléculaires étoile ou H du premier objet de l'invention, peuvent être choisis parmi les composés présentant une structure arborescente ou dendritique. Ils peuvent également être choisis parmi les composés représentés par la formule (XI) :



dans laquelle :

- R_{11} est un radical hydrocarboné comprenant au moins deux atomes de carbone linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- Q est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- Z_1 représente un radical amine primaire ou un radical acide carboxylique
- m est un nombre entier compris entre 3 et 8.

Selon une caractéristique particulière de l'invention, le radical R_{11} est soit un radical cycloaliphatique tel que le radical tétravalent de cyclohexanonyl, soit un radical 1,1,1-triyle-propane, 1,2,3-triyle-propane.

Comme autres radicaux R_{11} convenables pour l'invention on peut citer, à titre d'exemple, les radicaux trivalents de phényle et cyclohexanyle substitués ou non, les radicaux tétravalents de diaminopolyméthylène avec un nombre de groupes méthylène compris avantageusement entre 2 et 12 tels que le radical provenant de l'EDTA (acide éthylène diamino tétracétique), les radicaux octovalents de cyclohexanonyl ou

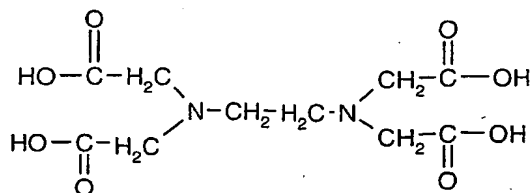
cyclohexadinonyl, et les radicaux provenant de composés issus de la réaction des polyols tels que glycol, pentaérythritol, sorbitol ou mannitol avec l'acrylonitrile.

Le radical Q est, de préférence, un radical méthylénique ou polyméthylénique tel que les radicaux éthylène, propylène ou butylène, ou un radical polyoxyalkylénique tel que le radical polyoxyéthylénique.

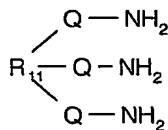
Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le nombre m est supérieur ou égal à 3 et avantageusement égal à 3 ou 4.

La fonction réactive du composé multifonctionnel représentée par le symbole Z₁ est une fonction capable de former une fonction amide.

A titre d'exemple de composés polyfonctionnels, on peut citer la 2,2,6,6-tétra-(β-carboxyéthyl)cyclohexanone, le diaminopropane - N,N',N' acide tétraacétique de formule suivante :



ou les composés provenant de la réaction du triméthylol propane ou du glycérol avec l'oxyde de propylène et amination des groupes hydroxyles terminaux. Ces derniers composés sont commercialisés sous le nom commercial JEFFAMINES T[®] par la société HUNTSMAN, et ont comme formule générale :



Dans laquelle :

- R₁₁ représente un radical 1,1,1-triyle propane, ou 1,2,3-triyle propane,
- Q représente un radical polyoxyéthylénique.

Des exemples de composés multifonctionnels pouvant convenir sont notamment cités dans le brevet US 5346984, dans le brevet US 5959069, dans la demande de brevet WO9635739, dans le brevet EP 672703.

On cite plus particulièrement les nitrilotrialkylamines, en particulier la nitrilotriéthylamine, les dialkylènetriamines, en particulier la diéthylènetriamine, les trialkylènetétramines et tétraalkylènepentamines, l'alkylène étant de préférence l'éthylène, la 4-aminoéthyle-1,8,octanediamine.

5 On cite aussi les dendrimères de formule :



dans laquelle

R^{10} est un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_n-NR^7_2$ où

R^7 est un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_n-NR^8_2$ où

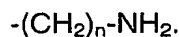
10 R^8 est un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_n-NR^9_2$ où

R^9 est un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_n-NH_2$,

n étant un entier compris entre 2 et 6

x étant un entier compris entre 2 et 14.

n est de préférence un entier égal à 3 ou 4, en particulier 3, et x est de préférence
15 un entier compris entre 2 et 6 bornes incluses, de préférence compris entre 2 et 4 bornes incluses, en particulier égal à 2. Chaque radical R^{10} peut être choisi indépendamment des autres. Le radical R^{10} est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupement



20

On cite aussi les composés multifonctionnels présentant 3 à 10 groupements acide carboxylique, de préférence 3 ou 4. Parmi ceux-ci, on préfère les composés présentant un cycle aromatique et/ou hétérocyclique, par exemple des radicaux benzyle, naphthyle, anthracényle, biphényle et triphényle, ou les hétérocycles comme les pyridine,
25 bipyridine, pyrrole, indole, furane, thiophène, purine, quinoléine, phénanthrène, porphyrine, phtalocyanine et naphthalocyanine. On préfère tout particulièrement l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, les acides dérivés de la phtalocyanine et de la naphthalocyanine, l'acide 1,3,5,7-naphthalènetétracarboxylique, l'acide 2,4,6-pyridinetricarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-bipyridyltétracarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-
30 benzophénonetétracarboxylique, l'acide 1,3,6,8-acridinetétracarboxylique, plus particulièrement encore l'acide trimésique et l'acide 1,2,4,5-benzènetétracarboxylique.

On cite aussi, les composés multifonctionnels dont le cœur est un hétérocycle présentant un point de symétrie, comme les 1,3,5-triazines, 1,4-diazines, la mélamine,

les composés dérivés de la 2,3,5,6-tétraéthylpipérazine, des 1,4-pipérazines, des tétrathiofulvalènes. On cite plus particulièrement l'acide 2,4,6-triaminocaproïque-1,3,5-triazine (TACT).

- 5 Selon un mode préférentiel de réalisation, les composés multifonctionnels sont choisis parmi la 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl)-cyclohexanone, l'acide trimésique, la 2,4,6-tri-(acide aminocaproïque)-1,3,5-triazine et la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine.

10 Le mélange de monomères à l'origine des chaînes macromoléculaires étoiles ou H de l'invention peut comporter d'autres composés, tels que des limiteurs de chaînes, des catalyseurs, des additifs, tels que des stabilisants lumière, des stabilisants thermiques, des matifiants.

Dans ce second mode de réalisation de l'invention, la composition comprend
15 comme composants essentiels un polymère thermoplastique usuel tel qu'un polyamide, polyester, et un additif conducteur tel que décrit ci-dessus.

Comme polymères thermoplastiques convenables, on peut citer le polyamide 6, le polyamide 6,6, leurs mélanges et copolyamides, le polyamide 12, le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le polybutylène glycol, leurs mélanges et copolyesters.

20 Comme indiqué précédemment pour le premier mode de réalisation, la composition peut comprendre d'autres composants usuellement utilisés dans la fabrication des fils ou fibres tels que les additifs de stabilisation chaleur, les additifs pour améliorer la tenue du polymère au vieillissement tels que les additifs anti-UV, les pigments, les colorants, les matifiants, les nucléants.

25

Les articles non tissés formés à partir des compositions en polymères thermoplastiques sont produits par un procédé classique consistant à extruder la composition polymérique fondue à travers une ou plusieurs filières pour former un ensemble de filaments. De tels procédés sont notamment décrits dans les brevets
30 américains 3968307; 4052146, 4406850, 4424257, 4424258, 4830904, 5534339, 5783503, 5895710, 6074590 et 6207276. Les filaments sont étirés pneumatiquement et déposés sur une surface collective pour former une nappe. La liaison des filaments de la nappe est réalisée par tous moyen connus.

Avec les compositions de l'invention, les filaments sortant des filières restent parallèles entre eux et peuvent être déposés après étirage sur la surface de manière homogène et avec une distribution régulière. En effet, on n'observe aucune répulsion
5 entre les filaments et donc aucune déviation de la direction de défilement des filaments.

Selon l'invention, les filaments peuvent présenter des formes de section très variées.

En outre, il est possible, sans sortir du cadre de l'invention, de réaliser des filaments
10 en différents polymères thermoplastiques, notamment des filaments bicomposants. Dans ce cas, l'un des polymères thermoplastiques doit être un polymère à caractère conducteur conforme à l'invention.

D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des
15 exemples donnés ci-dessous à titre d'illustration uniquement et sans aucun caractère limitatif et au vu de la figure unique qui représente le dispositif pour déterminer le conductivité volumique des fils.

Exemples 1

20 La fabrication d'un polyamide PA 6,6 est réalisée en ajoutant dans un réacteur de polymérisation 3149 g de Sel Nylon sec (sel obtenu par réaction stoechiométrique entre une molécule d'acide adipique et une molécule d'hexaméthylène diamine) dans 2941 g d'eau avec 0,21 g de poudre d'acétate de cuivre monohydraté pur, 7,56 g de poudre de bromure de potassium à 99,5 % de pureté en poids, 3,96 g d'acide
25 phénylphosphonique à 98 % de pureté en poids.

Ce mélange réactionnel est chauffé jusqu'à 112°C : la pression autogène de 1,2 bar absolus est ensuite régulée à cette valeur par distillation d'eau pendant une phase de concentration jusqu'à l'obtention d'une température de 120°C.

Le mélange réactionnel est ensuite chauffé jusqu'à 215°C sans distillation d'eau. A
30 cette température, la pression autogène atteint une valeur de 17,5 bar absolus et est régulée à cette valeur par distillation d'eau pendant une phase de distillation sous pression jusqu'à l'obtention d'une température de 230°C. Lorsque la température du mélange réactionnel atteint une valeur de 220°C pendant cette phase de distillation

sous pression, on ajoute 13,6 g d'une suspension aqueuse de dioxyde de titane à 5 % en poids.

Lorsque la température de 230°C est atteinte, la pression est diminuée jusqu'à la pression atmosphérique pendant une phase de décompression au terme de laquelle la température du mélange réactionnel atteint la valeur de 275°C.

Le mélange réactionnel est maintenu à 275°C en phase de finition pendant 10 minutes : le polymère est ensuite coulé sous forme d'un jonc, refroidi et granulé par coupe des joncs.

L'indice de viscosité du polymère A obtenu, déterminé à partir des granulés, est de 140 ml/g. Il est déterminé par la mise en œuvre de la méthode normalisée ISO EN 307. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 43 et 76 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme (50/50 en volume).

Exemple 2

La fabrication d'un copolyamide conducteur conforme au premier mode de réalisation de l'invention est réalisée en utilisant le mode opératoire de l'exemple 1a en ajoutant en plus, 3,57 g de poudre d'acide adipique pur au mélange initial de Sel Nylon et 77.59 g d'une solution aqueuse de JEFFAMINE ED 2003 ou XTJ – 502 à 70 % en poids lorsque la température du mélange réactionnel atteint une valeur de 260°C pendant la phase de décompression. Par ailleurs, la durée de la phase de finition est de 45 minutes.

L'indice de viscosité du copolymère obtenu déterminé selon la méthode décrite à l'exemple 1 est de 139 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 43 et 77 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme.

Le copolymère B obtenu contient 2% en poids d'unités récurrentes correspondant à la formule générale III c'est à dire aux monomères JEFFAMINE

Exemple 3

Le procédé de fabrication est reproduit de façon identique à l'exemple 2 en introduisant dans ce cas 8,93 g de poudre d'acide adipique pur et 193,98 g d'une solution aqueuse de Jeffamine ED 2003 ou XTJ – 502 à 20 % en poids.

L'indice de viscosité du polymère est de 125 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 50 et 85 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme.

Le copolymère C obtenu contient 5 % en poids d'unités récurrentes correspondant à la
5 formule générale III c'est à dire aux monomères JEFFAMINE

Exemples 4 : fabrication d'un additif I polymérique modifiant

La réaction est effectuée dans un autoclave de 7.5 litres. 1116,0 g d'epsilon-caprolactame (9,86 mol), 57,6 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,27 mol),
10 1826,4g de JEFFAMINE® M2070 (0,82 mol), 1,9 g d'ULTRANOX® 236 et 3,5 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux sont introduits dans le réacteur. L'autoclave est purgé avec de l'azote sec. Le réacteur est maintenu sous un léger balayage d'azote sec.

La masse réactionnelle est chauffée progressivement de 20°C à 200°C. La
15 température du milieu réactionnel est ensuite portée à 250°C. Cette température est alors maintenue jusqu'à la fin de la réaction. Après 1 heure de palier dans ces conditions, le système est progressivement mis sous vide pour atteindre une pression de 5 mbar, puis maintenu sous vide pendant une heure supplémentaire. Le polymère est coulé hors du réacteur dans un moule.

20 L'analyse thermique différentielle montre que le polymère obtenu présente un pic de fusion à 205°C.

La caractérisation en chromatographie d'exclusion stérique (éluant : diméthylacétamide/ 0,1% LiBr) permet de déterminer la masse moléculaire en poids Mw et en nombre Mn du polymère (masses exprimées par rapport à des étalons
25 polystyrène):

Mw = 15 520 g/mol

Mn = 10 960 g/mol.

Les dosages de groupements terminaux montrent une teneur en fonctions acide résiduelles de 16,8 méq/kg et en fonctions amine résiduelles de 1,9 méq/kg.

30 La RMN ¹H (Bruker 300MHz) d'une solution dans un mélange 1/1 masse d'acide trifluoroacétique deutéré et de chloroforme deutéré montre une teneur résiduelle en caprolactame nulle (non détectable) et un degré de polycondensation moyen du bloc PA6 de 8,4 par branches de l'étoile. Cet additif est appelé Additif I.

Exemple 5 : fabrication d'une composition D conforme à l'invention

Le mode opératoire décrit à l'exemple 2 est reproduit. Toutefois, l'acide adipique pur en poudre n'est pas introduit. Par ailleurs, en lieu et place de la solution de Jeffamine ED

2003, on introduit dans ce cas 271,2 g d'une solution aqueuse à 20 % en poids de
5 l'additif I conducteur préparé selon l'exemple 4. Le temps de finition est de 15 minutes.

L'indice de viscosité de la composition ainsi obtenue et donc du polymère thermoplastique contenu dans la composition, déterminé selon la méthode indiquée précédemment est de 149 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 39 et 71 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant

10 trifluoroéthanol/chloroforme.

La composition D ainsi préparée contient 2% en poids d'additif conducteur.

Exemple 6 : fabrication d'une composition E conforme à l'invention

Le procédé de fabrication est reproduit de façon identique à l'exemple 5 en introduisant

15 dans ce cas 678 g d'une solution aqueuse à 20 % en poids d'additif conducteur I fabriqué selon l'exemple 4. Le temps de finition est limité à 10 minutes.

L'indice de viscosité de la composition ainsi obtenue et donc du polymère thermoplastique contenu dans la composition, déterminé selon la méthode indiquée précédemment est de 152 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont

20 respectivement mesurés à 40 et 71 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme.

La composition E ainsi préparée contient 5% en poids d'additif conducteur.

Exemple 7

25 Les compositions ou polymères A, B, C, D, E fabriqués aux exemples ci-dessus sont respectivement séchés puis refondus à 295°C et extrudés à travers une filière à une vitesse de 450 m/min et un débit massique de 430 g/h pour former des filaments de titre 12 dtex et rassemblés pour former des fils comprenant 14 filaments. Les fils sont étirés sur un banc d'étirage selon un rapport d'étirage égal à 3,5 pour conduire
30 respectivement aux fils notés 7a, 7b, 7c, 7d

La conductivité volumique de ces fils est mesurée suivant le protocole suivant :

La mesure de Conductivité Volumique de fils textiles s'effectue selon la méthode de mesure dite '2 points'. Plusieurs fils sont disposés en parallèle sur une longueur donnée entre des plots conducteurs selon le schéma représenté à la figure 1 annexé.

La mesure est effectuée entre deux plots 1 en acier distants de 20 mm. Le nombre d'aller retour des fils est généralement de 5, soit 10 rangées de fils au total (ce qui correspond exactement à 100 filaments, 1 fil étant constitué de 10 filaments élémentaires). Au préalable, la mesure du diamètre du fil étudié est effectuée à l'aide d'une loupe binoculaire, sa longueur exacte étant mesurée au pied à coulisse.

Les mesures sont effectuées sur un conductimètre KEITHLEY 617, avec une tension appliquée de 100 Volts, dans des conditions de température de 20°C et d'humidité relative de 50%.

La résistance électrique volumique est obtenue en lecture directe sur l'appareille.

La **Résistivité Volumique** ρ (unité : $\Omega \cdot \text{cm}$) est déduite de la mesure précédente en appliquant la relation suivante :

$$\rho = \frac{R \cdot \pi \cdot d^2 \cdot n}{4 \cdot e}$$

Où : R = Résistance électrique volumique (Ω)

d = Diamètre du fil (cm)

n = Nombre total de fils

e = distance entre les plots (cm)

Enfin, la **Conductivité Volumique** σ (unité : $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est exactement l'inverse de la Résistivité Volumique.

Les valeurs de conductivité volumique trouvées pour ces différents fils sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Composition	FIL	CONDUCTIVITE VOLUMIQUE (S/cm)
A	7a	$0,1 \cdot 10^{-9}$
B	7b	$1,6 \cdot 10^{-9}$
C	7c	$19,5 \cdot 10^{-9}$
D	7d	$1,5 \cdot 10^{-9}$
E	7e	$1,8 \cdot 10^{-9}$

Lorsqu'ils sont filés par un procédé de filage/étrirage direct par aspiration pneumatique pour la fabrication de nappes non tissées, les polymères B et D permettent d'obtenir un
5 comportement satisfaisant des filaments par comparaison avec un comportement de répulsion des filaments obtenu par filage du polymère A pendant l'étape de dépose des filaments en nappe sur une surface support, après le dispositif d'étrirage pneumatique.

Exemple 8 : fabrication d'un additif II conforme à l'invention

10 On fabrique un copolymère à base de polyamide 6-6 à partir de 240.2 g d'une solution aqueuse d'un sel d'hexaméthylène diammonium concentré à 64% en poids et à laquelle sont ajoutés :

6 mg d'antimousse

12.945g de **Jeffamine ED 600** (commercialisée par la société Huntsmann)

15 3.453g d'acide adipique.

0.345 g d'acide acétique.

Le polyamide est fabriqué selon le procédé standard de polymérisation comprenant une étape de concentration de la solution suivie d'une étape de polycondensation dans un réacteur autoclave agité, avec une phase d'environ 47 min de distillation sous un
20 palier en pression de 17,5 bars pour laquelle la température finale est de 250 °C, une phase de décompression d'environ 36 min de 17,5 bars à 1 bar à température finale de 273 °C et une phase de finition d'environ 20 min pour laquelle la température finale est de 272 °C.

On obtient un copolymère à base de PA6,6 d'indice de viscosité de 73 ml/g

Exemple 9 : fabrication d'un additif III conforme à l'invention

On fabrique un copolymère à base de polyamide 6-6 à partir de 240.2g d'une solution aqueuse d'un sel d'hexaméthylène diammonium concentré à 64% en poids et à laquelle sont ajoutés :

5 5 mg d'antimousse

0.6962g d'hexaméthylène diamine (solution dans l'eau à 32.4% en poids)

0.9216g d'acide adipique

0.345g d'acide acétique 100%.

- 10 Le polyamide est fabriqué selon le procédé suivant dans un réacteur autoclave agité: une étape de concentration de la solution suivie d'une étape de polycondensation, avec une phase d'environ 47min de distillation sous un palier à une pression de 17,5 bars pour laquelle la température finale est de 250 °C. La polymérisation est continuée par une phase de décompression de 17.5 bars à 1 bar qui est interrompue à 10 bars
- 15 afin d'introduire 18.5g d'une solution aqueuse de **Jeffamine ED 2003** (commercialisée par la société Huntsmann) à 70%, la température masse est maintenue à 260°C. Après cet ajout la décompression est achever, la phase de décompression dure environ 50 minutes, la température finale est de 272°C. La phase de finition dure environ 20 min, la température finale est de 272.4°C.
- 20 On obtient un copolymère à base de PA6,6 d'indice de viscosité de 72 ml/g.

Exemple 10

- Des essais de réalisation de fabrication de fibres ou fils ont été réalisés en utilisant le polymère A de l'exemple 1 sans additif conforme à l'invention et avec des
- 25 concentrations différentes des additifs II et III décrits dans les exemples 8 et 9, comme indiqué dans le tableau 1 ci-dessous. Dans ces exemples l'additif II ou III est ajouté au polymère A dans une extrudeuse monovis et extrudé sous forme de jonc pour former des granulés par découpe des joncs, selon les techniques connues.

- Les compositions ou polymère ainsi obtenus sont respectivement séchés puis
- 30 refondus à 295°C et extrudés à travers une filière comprenant 34 trous de 0,23 mm de diamètre. La vitesse de la composition dans les trous de filière est de 19,4 m/min. Les filaments sont refroidis en sortie de filière par une soufflerie d'air froid. Les filaments sont aspirés dans un système d'aspiration constitué par un pistolet de lancement habituellement utilisé dans les procédés de filage. Les filaments sont évacués de ce

pistolet à une vitesse de 4000 m/min. Les filaments subissent un taux d'étirage de 200 environ.

Pour contrôler et déterminer si les filaments sortant du pistolet sont chargés électrostatiquement, le jet de filaments est dirigé verticalement sur la surface d'un carton incliné à environ 45° par rapport à la verticale. L'accrochage de filaments à la surface du carton est un indice de la présence de charges électrostatiques.

Le champ électrostatique présent à proximité du jet de filaments sortant du pistolet est également déterminé en positionnant un staticmeter (appareil commercialisé sous la dénomination Staticmeter model 212 par la société ELECTRO TECH-SYSTEMS), à environ 3 cm (1 pouce) de l'axe du jet de filaments. Cet appareil est soit relié à la terre soit non relié. Des mesures sont effectuées dans les deux configurations.

L'absence de charges électrostatique se traduit par un champ électrostatique voisin de zéro.

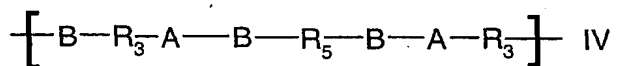
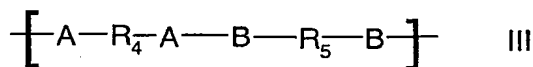
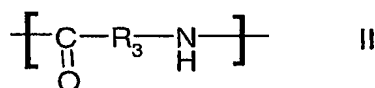
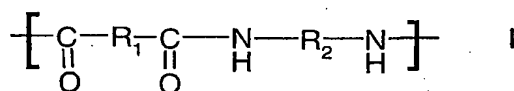
Les résultats obtenus avec les compositions de l'invention et un polyamide sans additif sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Essai	Composition		Résultat Staticmeter kV/inch
	Polymère de base	Additifs polymérique modifiant (% en poids)	
10A comparatif	Polymère A de l'exemple 1		6 / 10
10B	Polymère A de l'exemple 1	5 % de l'additif II de l'exemple 8	2 / 4
10C	Polymère A de l'exemple 1	2 % de l'additif III de l'exemple 9	1 / 3
10D	Polymère A de l'exemple 1	5 % de l'additif III de l'exemple 9	- 1 / 1.5
10 ^E	Polymère A de l'exemple 1	8 % de l'additif III de l'exemple 9	- 1.5 / 0.5

En outre, aucune adhérence aux parois métalliques ou à la surface du carton n'a été constatée pour les essais de l'invention contrairement à l'essai 10A comparatif.

Revendications

- 5 1. Procédé de fabrication de surface non-tissées par filage direct en fondu de filaments d'une composition à base de polymères thermoplastiques comprenant une alimentation de la composition dans une pluralité de filières comprenant chacune plusieurs orifices de filage, une alimentation des filaments dans un dispositif d'étirage pneumatique et une étape de mise en nappe des filaments
 10 obtenus, caractérisé en ce que la composition à base de polymères thermoplastiques comprend une matrice polymérique et/ou un additif polymérique modifiant comprenant des unités récurrentes répondant aux formules générales suivantes :



15

Dans lesquelles :

20 R₁, R₂, R₃, R₄ différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone

R₅ représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200 000.

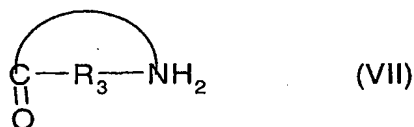
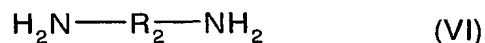
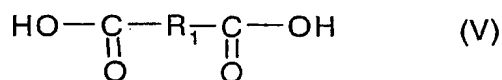
A et B représente les groupements CO, NH ou O, quand A représente CO, B représente NH ou O et inversement

Et en ce que la matrice polymérique comprend au moins l'une des unités récurrentes I ou II et au moins une des unités récurrentes III ou IV quand l'additif est absent ou ne comprend pas des unités récurrentes de formule III ou IV.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'additif polymérique modifiant est présent dans la composition à une concentration pondérale comprise entre 1 % et 30 % de la composition totale.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'additif polymérique modifiant est présent dans la composition à une concentration pondérale comprise entre 1 % et 15 % de la composition totale.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'additif polymérique modifiant est obtenu par polymérisation des monomères de formules suivantes :



Dans lesquelles :

R₁, R₂, R₃, différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone

R₅ représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200 000.

B représente les fonctions COOH, NH₂ ou OH,
en présence d'un composé monofonctionnel limiteur de chaîne.

5

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le limiteur de chaîne est choisi dans le groupe comprenant les acides monofonctionnels, les amines monofonctionnels.

10 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les composés monofonctionnels sont choisis dans le groupe comprenant l'acide acétique, l'acide propionique, la benzylamine.

15 7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le monomère de formule VIII est présent à une concentration pondérale comprise entre 1% et 20% dans le mélange de monomères de formules V et/ou VI et de monomères VIII.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'additif polymérique conducteur ou modifiant est constitué par :

- 20 > au moins un bloc thermoplastique et
> au moins un bloc polyoxyalkylène

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 et 8, caractérisé en ce que l'additif polymérique modifiant comprend:

- 25 > Au moins un bloc polymère thermoplastique formé par :

Une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions réactives identiques

30 et/ou

Une chaîne macromoléculaire linéaire comprenant un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique relié au cœur et au moins un bloc polyoxyalkylène relié à au moins une partie des extrémité réactives du bloc de polymère thermoplastique.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la liaison entre les blocs de polymère thermoplastique est :

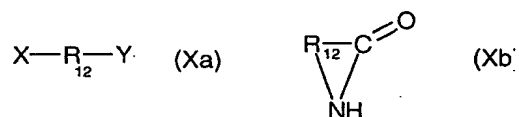
- Au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire étoile ou H, choisie parmi les extrémités de branche ou segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur multifonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyde d'alkylène

et/ou

- Au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire linéaire, choisie parmi les extrémités de segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur difonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyde d'alkylène ; les deux extrémités libres de la chaîne macromoléculaire linéaire étant reliées à des blocs de polyoxyde d'alkylène lorsque le bloc de polymère thermoplastique comprend des chaînes macromoléculaires uniquement de type linéaire

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la chaîne macromoléculaire étoile est un polyamide étoile obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
- des monomères de formules générales (Xa) et/ou (Xb) suivantes :



- le cas échéant des monomères de formule générale (IX) suivante :



dans lesquelles :

Z représente une fonction identique à celle des fonctions réactives du composé multifonctionnel

R₁₂, R₆ représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, substitués ou non, identiques ou différents, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,

Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique, ou

Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire,

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration pondérale d'unités récurrentes de formule III ou/et IV quand la matrice polymérique les contient est comprise entre 0,5 et 5 % en poids de ladite matrice.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités récurrentes de formule III et/ou IV proviennent de la réaction entre un monomère polyoxyalkylène comprenant deux fonctions terminales réactives avec un monomère diacide ou un lactame.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'unité récurrente de formule I est obtenue par réaction entre un diacide choisi dans le groupe comprenant l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide téréphthalique, l'acide isophtalique, l'acide dodécandioïque ou leurs mélanges, et une diamine choisie dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diamine, la 2-méthylpentaméthylène diamine, la métaxylilène diamine.

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'unité récurrente de formule II est obtenu par polycondensation de lactames ou aminoacides choisis dans le groupe comprenant le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque.

FIG 1

